

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年2月17日(17.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/019033 A1

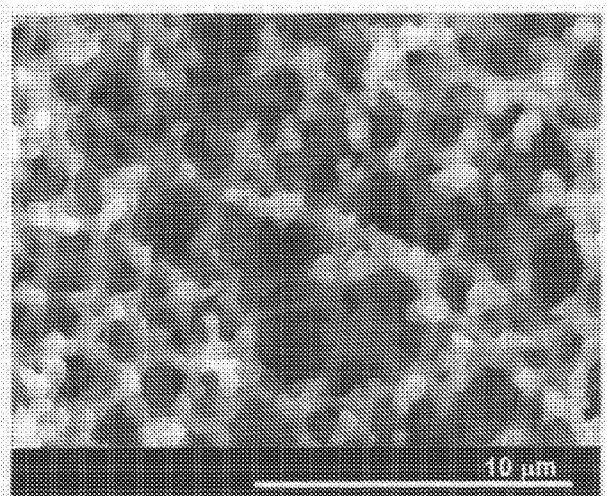
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
A01N 3/02 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
A01N 61/00 (2006.01) C08G 59/32 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063538
- (22) 国際出願日: 2010年8月10日(10.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-185665 2009年8月10日(10.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 細矢 憲 (HOSOYA Ken) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 久保 拓也(KUBO Takuya) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 金鳳堂ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: POROUS CURED EPOXY RESIN, WATER QUALITY PRESERVING MATERIAL, ANTIBACTERIAL MATERIAL, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE POROUS CURED EPOXY RESIN

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂硬化物多孔体、水質保持材、抗菌材及びエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A porous cured epoxy resin, namely, a cured epoxy resin having a porous structure, which is obtained by heating a mixed fluid to form a cured product, said mixed fluid comprising an alicyclic epoxy compound having three or more epoxy groups in one molecule, a curing agent consisting of an alicyclic amine, and a solvent inert to both the alicyclic epoxy compound and the curing agent, and then removing the solvent from the cured product.

(57) 要約: 1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と、脂環式アミン硬化剤と、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して硬化物を得た後、前記硬化物から前記溶媒を除去することにより得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物である、エポキシ樹脂硬化物多孔体。

WO 2011/019033 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂硬化物多孔体、水質保持材、抗菌材及びエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂硬化物多孔体、水質保持材、抗菌材及びエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、水質保持材やカラムクロマトグラフィー等に利用可能な多孔質構造の架橋型ポリマー樹脂の研究がなされてきた。そして、このような多孔質構造の架橋型ポリマー樹脂としては、エポキシ樹脂の硬化物からなる多孔体やその製造方法が開示されている。例えば、特開2008-13625号公報（特許文献1）や国際公開第2006/073173号パンフレット（特許文献2）においては、エポキシ樹脂と硬化剤とをポロゲンとしての不活性溶媒に溶解した混合液を加熱し、重合して硬化物を得た後、かかる硬化物からポロゲンを除去して得られるエポキシ樹脂硬化物多孔体が開示されている。

[0003] しかしながら、上記特許文献1～2においては、脂環式エポキシ化合物と芳香族アミン系の硬化剤とを組み合わせたエポキシ樹脂硬化物多孔体と、芳香族エポキシ化合物と脂環式アミン系の硬化剤とを組み合わせたエポキシ樹脂硬化物多孔体は記載されているものの、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン系の硬化剤とを組み合わせることは記載されていない。実際に、上記特許文献1～2においては、実施例の欄において、芳香族エポキシ化合物と脂環式アミン系の硬化剤とを組み合わせた多孔体等が記載されており、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン系の硬化剤とを組み合わせたエポキシ樹脂硬化物多孔体については全く記載されていない。このように、特許文献1～2には、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン系の硬化剤とを組み合わせ得

られる多孔質構造の脂環式エポキシ樹脂硬化物は開示されていない。また、特許文献1～2に記載のような従来のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、これをカラムクロマトグラフィー等の分離媒体に応用した場合に必ずしも十分な性能が得られなかった。更に、特許文献1～2に記載のような従来のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、水質保持材に応用した場合に水質保持性能が必ずしも十分なものではなく、より高い水準で水質を保持することが可能なエポキシ樹脂硬化物多孔体の出現が望まれていた。また、特許文献1～2に記載のような従来のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、抗菌材や抗菌材を製造するための原料として使用しても必ずしも十分な抗菌性能が得られるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-13625号公報

特許文献2：国際公開第2006/073173号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを組み合わせ得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物であり、分離媒体としての性能が十分に高く、十分に高度な水質保持性能を有し、しかも十分に高度な抗菌性能を有する抗菌材を調製する際の原料としても利用することが可能なエポキシ樹脂硬化物多孔体及びその製造方法、並びに、それを用いた水質保持材及び抗菌材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

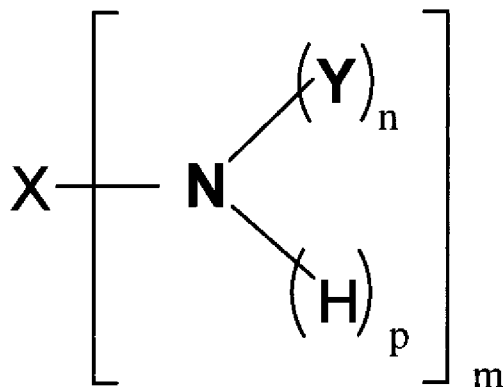
[0006] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、エポキシ化合物と、アミン硬化剤と、前記エポキシ化合物及び前記アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して得られる硬化物から前記溶媒

を除去することによってエポキシ樹脂硬化物を製造する方法に、前記エポキシ化合物として1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物を用い且つ前記アミン硬化剤として脂環式のアミン硬化剤を用いることにより、驚くべきことに、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを用いているにもかかわらず、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体）が得られ、かかるエポキシ樹脂硬化物多孔体が分離媒体としての性能が十分に高く、十分に高度な水質保持性能を有し、しかも十分に高度な抗菌性能を有する抗菌材を調製する際の原料としても利用可能なものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と、脂環式アミン硬化剤と、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して硬化物を得た後、前記硬化物から前記溶媒を除去することにより得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物である。

[0008] 上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体においては、前記脂環式エポキシ化合物が、下記一般式（1）：

[0009] [化1]



(1)

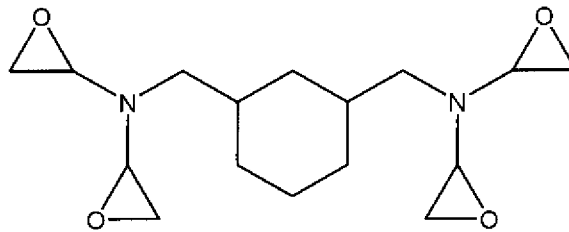
[0010] [式（1）中、Xは式中の窒素原子（N）と直接又は炭素数が1～5の直鎖アルキレン基を介して結合する炭素数が3～8の脂環式炭化水素基を示し、

Yは式中の窒素原子（N）と直接又は炭素数が1～5の直鎖アルキレン基を介して結合するエポキシ基を示し、m及びnはYの総数が3以上となるようにして選択される整数であって、mは2～4のうちのいずれかの整数を示し、nはそれぞれ独立に1又は2の整数を示し、pはそれぞれ独立に0又は1の整数を示し、pとnとの和が2である。]

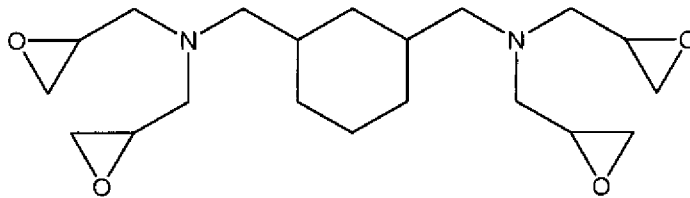
で表される化合物であることが好ましい。

[0011] また、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体においては、前記脂環式エポキシ化合物が、下記一般式（2）～（3）：

[0012] [化2]



(2)



(3)

[0013] で表される化合物のうちの少なくとも1種であることが好ましい。

[0014] さらに、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体においては、前記脂環式アミン硬化剤が、分子内に1級アミノ基を2つ以上有する脂環式アミン化合物であることが好ましく、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、及びこれらの変性物からなる群の中から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

- [0015] また、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体においては、前記溶媒が、水酸基価が50mg KOH/g以上のポリアルキレングリコール及びその誘導体の中から選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0016] 本発明の水質保持材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備えるものである。また、本発明の第一の抗菌材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備えるものである。
- [0017] さらに、本発明の第二の抗菌材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体中のアミノ基を4級化して得られる4級化アミン含有エポキシ多孔体を備えるものである。
- [0018] また、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法は、1分子中に3つ以上のエポキシ基を含有する脂環式エポキシ化合物と、脂環式アミン硬化剤と、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して硬化物を得た後、前記硬化物から前記溶媒を除去することにより、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物を得る方法である。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを組み合わせ得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物であり、分離媒体としての性能が十分に高く、十分に高度な水質保持性能を有し、しかも十分に高度な抗菌性能を有する抗菌材を調製する際の原料としても利用することが可能なエポキシ樹脂硬化物多孔体及びその製造方法、並びに、それを用いた水質保持材及び抗菌材を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真である。
- [図2]実施例2で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真である。
- [図3]実施例3で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真

である。

[図4]実施例4～7で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例8～11で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真である。

[図6]実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体からなるキャピラリーカラムを用いてアルキルベンゼン類を分離した際に測定されたクロマトグラムである。

[図7]実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の分離媒体として用いた場合における移動相中の有機溶媒の濃度と溶質の保持係数(k)との関係を示すグラフである。

[図8]実施例12及び比較例2～3で得られたエポキシ樹脂硬化物からなる水質保持材をそれぞれ利用した場合及び水質保持材を利用しなかった場合における、切花を差し込んだコップ中の水の濁度と経過日数との関係を示すグラフである。

[図9]実施例13～15で得られたエポキシ樹脂硬化物の走査型電子顕微鏡写真である。

[図10]比較例4～9で得られたエポキシ樹脂硬化物の走査型電子顕微鏡写真である。

[図11]実施例17で得られた抗菌材を用いた場合におけるビーカー中のサンプル水(抗菌材添加10分後の水)を滴下したバクテリア培養シート上の生物の形態を示す写真である。

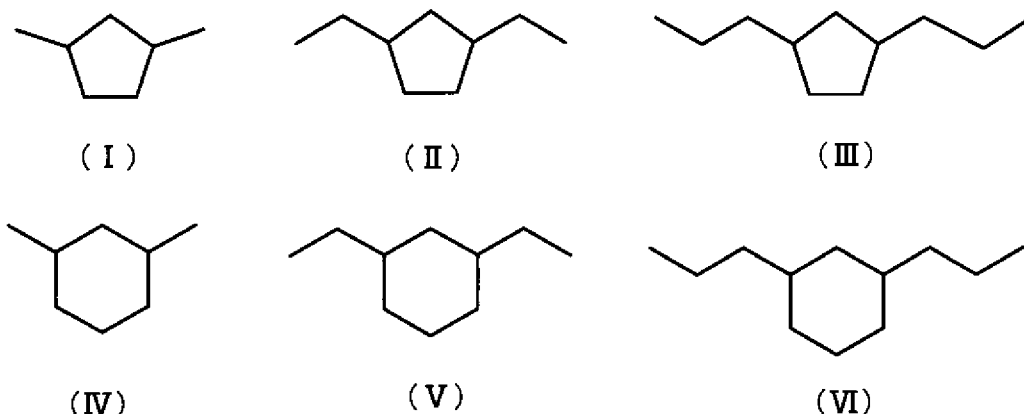
[図12]比較例11で得られた抗菌材を用いたビーカー中のサンプル水(抗菌材添加10分後の水)を滴下したバクテリア培養シート上の生物の形態を示す写真である。

[図13]抗菌材を用いなかった場合におけるビーカー中のサンプル水(調製後10分経過した水)を滴下したバクテリア培養シート上の生物の形態を示す写真である。

発明を実施するための形態

- [0021] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。
- [0022] 先ず、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体並びに本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法について説明する。すなわち、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と、脂環式アミン硬化剤と、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して硬化物を得た後、前記硬化物から前記溶媒を除去することにより得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物である。このように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法を利用して得られるものである。なお、ここにいう「多孔質構造」とは、上記製造方法により形成される多孔体の構造をいい、非粒子凝集型の構造であって且つ柱状のエポキシ樹脂硬化物が三次元に分岐した構造（三次元網目構造：いわゆる共連続構造）であることが好ましい。
- [0023] 本発明においては、1分子中に3つ以上（より好ましくは3つ～5つ、特に好ましくは4つ）のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物を用いる。このように、1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物を用いることにより、従来は製造することができなかつた脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを組み合わせた多孔質構造（特に好ましくは3次元網目構造）のエポキシ樹脂硬化物を製造することが可能となる。このような脂環式エポキシ化合物の1分子中のエポキシ基の数が3未満では、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを組み合わせた場合に多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物を製造することはできない。
- [0024] また、このような1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物としては特に制限されず、脂環式の炭化水素基と3つ以上のエポキシ基とを有するものを適宜利用することができる。更に、このような1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物としては、より高度な抗菌性を発現させるという観点からは、前記脂環式エポキシ化合物中に

[化4]



[0029] で表される置換基であってもよい。

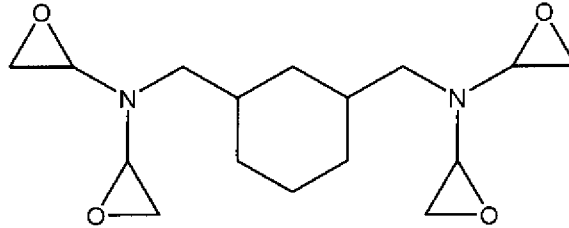
[0030] 上記一般式 (1) 中の Y は式中の窒素原子 (N) と直接又は炭素数が 1 ~ 5 (より好ましくは 1 ~ 3、更に好ましくは 1) の直鎖アルキレン基を介して結合するエポキシ基である。このような直鎖アルキレン基は X で説明したものと同様のものである。

[0031] また、上記一般式 (1) 中の m 及び n は Y の総数が 3 以上となるようにして選択される整数である。このような Y の総数が 3 未満では、化合物中のエポキシ基の数が 3 未満となってしまう。また、このような式 (1) 中の m は 2 ~ 4 のうちのいずれかの整数 (より好ましくは 2) である。このような m の数値が前記下限未満では架橋反応が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると立体障害による反応性の低下を引き起こす傾向にある。また、前記式 (1) 中の n はそれぞれ独立に 1 又は 2 の整数 (より好ましくは 2) である。このような数値が前記下限未満では架橋反応が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると立体障害による反応性の低下を引き起こす傾向にある。また、上記一般式 (1) 中の p はそれぞれ独立に 0 又は 1 の整数である。このような p の値は式 (1) 中の窒素原子 (N) に結合した水素原子 (H) の数を示すものである。そのため、1 つの括弧内に存在する p と n は、窒素原子 (N) に対するエポキシ基 (Y) の結合数 (n) が 1 の場合に p は 1 となり、エポキシ基 (Y) の結合数 (n) が 2 の場合には p は 0

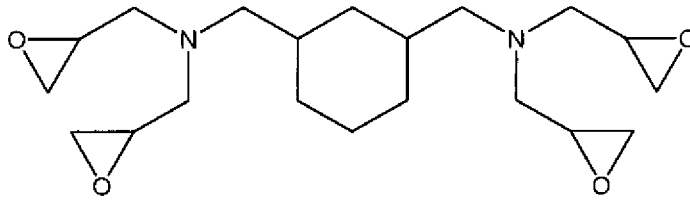
となる関係にある。このように、上記一般式（1）中においては、一つの括弧内に存在する p と n との和はそれぞれ 2 である。

[0032] また、このような 1 分子中に 3 つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式（2）～（3）：

[0033] [化5]



(2)



(3)

[0034] で表される化合物のうちの少なくとも 1 種が特に好ましい。

[0035] 前記脂環式アミン硬化剤としては、エポキシ樹脂を製造する際に硬化剤として利用できるものであればよく特に制限されず、脂環式炭化水素基とアミノ基とを有する化合物を適宜用いることができる。このような脂環式アミン硬化剤としては、効率的な架橋反応を達成するという観点から、分子内に 1 級アミノ基を 2 つ以上有する脂環式アミン化合物であることが好ましく、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、及びこれらの変性物からなる群の中から選択される少なくとも 1 種であることがより好ましく、中でも、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンが特に好ましい。なお、このよ

うなアミンの変性物としては、エポキシ変性物、カルボン酸変性物、尿素変性物、ケトン化合物による変性物、シラン化合物による変性物等の各種変性物が挙げられ、前述のような脂環式アミン化合物を公知の方法で変性させたものを適宜用いることができる。

[0036] 本発明において用いられる溶媒は、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒である。このような溶媒は、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性であるため、反応誘起相分離（スピノーダル相分離）を生ぜしめることが可能で、前記混合液を加熱重合することによりエポキシ系のポリマーとの間に共連続構造体（スポンジ状の構造）を形成することが可能なもの（いわゆる「ポロゲン（細孔形成剤）」として利用できるもの）である。すなわち、このような溶媒は、重合のある段階で多孔性ポリマーを形成させる重合反応中に存在させ、所定の段階でこれを反応混合物中から除去することによって、多孔質構造（特に好ましくは三次元網目状骨格構造）のエポキシ樹脂硬化物多孔体が得ることを可能とするものである。

[0037] このような溶媒としては、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤を溶解させることができるものであることがより好ましい。このような溶媒としては、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、又はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類が挙げられる。このような溶媒は1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0038] また、このような溶媒としては、水酸基価が50 mg KOH/g以上（より好ましくは100~1000 mg KOH/g）のポリアルキレングリコール及びその誘導体の中から選択される少なくとも1種が好ましい。このような水酸基価が前記下限未満では、溶媒の粘度が高くなり、形成されるエポキシ硬化物多孔体の孔径を十分な大きさにすることが困難になったり、エポキ

シ樹脂硬化物多孔体の親水性が低下する傾向にある。

[0039] さらに、前記混合液中における前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤の含有割合は、前記脂環式エポキシ化合物中のエポキシ基 1 当量に対して前記硬化剤中のアミノ基が 0.3 ~ 1.2 当量（より好ましくは 0.5 ~ 1.0 当量）となるようにすることが好ましい。前記硬化剤の当量比が前記下限未満では、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が低くなり、耐熱性、耐溶剤性等が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると、未反応のアミノ基が多くなり、硬化剤が未反応のまま硬化物中に残留したり、架橋密度の向上を阻害してしまう傾向にある。

[0040] また、前記混合液中の前記溶媒の含有割合は、50 ~ 90 質量%であることが好ましく、60 ~ 80 質量%であることがより好ましい。このような溶媒の含有割合が前記下限未満では多孔質構造が形成されない傾向にあり、他方、前記上限を超えると空孔率が高すぎるために、機械的強度を維持できない傾向にある。

[0041] さらに、このような混合液においては、硬化促進剤を更に添加してもよい。このような硬化促進剤としては、公知のものを適宜使用することができ、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の三級アミン、2-フェノール-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェノール-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールなどのイミダゾール類等を用いてもよい。

[0042] また、このような混合液の調製方法としては特に制限されず、常温で又は加温しながら前記脂環式エポキシ化合物、前記脂環式アミン硬化剤及び前記溶媒を混合する方法を採用してもよく、常温で又は加温しながら前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤の混合物を前記溶媒中に添加して混合又は溶解する方法を採用してもよい。

[0043] このような混合液を加熱して硬化物を得る工程と、前記硬化物から前記溶媒を除去する工程とについて、以下において説明する。

[0044] このような混合液を加熱する工程（加熱工程）において、前記硬化物を得

る際の前記混合液の加熱温度や時間、圧力等の加熱条件は、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤を反応せしめて多孔質構造を形成することが可能な条件であればよく、特に制限されるものではない。また、このような加熱条件は、用いる前記脂環式エポキシ化合物や前記脂環式アミン硬化剤や溶媒（ポロゲン）の種類や量等によっても異なるものであり、一概に言えるものではないが、加熱温度は50～200℃とすることが好ましく、130～170℃とすることがより好ましく、加熱時間は60～360分とすることが好ましく、120～240分とすることがより好ましい。このような加熱温度及び時間が前記下限未満では架橋反応により反応し難い傾向にあり、他方、前記上限を超えると反応速度が速くなり過ぎて、多孔質構造が形成されない傾向にある。なお、上記加熱温度は、前記混合液の温度を意味する。そのため、例えば乾燥機の中で加熱して重合させる場合には、乾燥機の温度設定と混合液の真の温度との間には差が生じるため、この点を勘案して乾燥機の温度設定をする必要がある。また、このような加熱条件（温度、圧力、時間）は、あらかじめ試験的に前記脂環式エポキシ化合物や前記脂環式アミン硬化剤や溶媒（ポロゲン）の種類や量等を変化させながら電子顕微鏡等で構造の確認をし、目的の多孔質構造（三次元網目構造）とするために最適な条件を求めて、その結果に基づいて適宜決定してもよい。

[0045] また、前記硬化物を得る際に、前記脂環式エポキシ化合物と前記硬化剤との重合成分（ポリマー成分）の架橋反応が十分に進行しなかった場合には、得られる多孔体は液体クロマト分離媒体として利用した場合に理論段数の低いものになってしまう傾向にあるため、多孔体を分離媒体として利用した場合に十分に機能するものとならない傾向にある。そのため、このような硬化物を得る際には、架橋反応をより十分に進行させるという観点から、前記加熱処理後にアフターキュアを実施してもよい。このようなアフターキュアの方法としては、短時間の高温処理（70～200℃で30～120分程度の処理）を施す方法を採用することが好ましい。また、このようなアフターキュアは、前記溶媒の除去後に実施するとエポキシ樹脂の硬化物に収縮

が発生して多孔構造に変化を生じる傾向にあるため、前記硬化物から溶媒を除去する前に実施することが好ましい。また、前記溶媒が低沸点のものである場合には、高沸点溶剤に置換した後アフターキュアを行ってもよい。

[0046] さらに、このような硬化物を得た後に前記硬化物から前記溶媒を除去する方法としては前記硬化物から前記溶媒を除去することが可能な方法であればよく、特に制限されず、例えば、前記混合液中から前記硬化物を取り出し、これを水中に浸漬して溶媒を除去する方法、前記混合液中から前記硬化物を取り出し、これを前記溶媒を溶解することが可能な有機溶媒中に浸漬して溶媒を除去する方法、前記硬化物を前記混合液中から取り出し、これを前記溶媒を溶解することが可能な有機溶媒中に浸漬した後に、水中に浸漬して洗浄して溶媒を除去する方法等、前記溶媒を除去することが可能な方法を適宜採用することができる。

[0047] なお、このような本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法によって、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤を組み合わせ用いているにもかかわらず、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物を製造することが可能な理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、先ず、前記混合液を加熱して前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤を重合させる際に、前記溶媒が前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性であるため、重合が進行してポリマー成分が増大するとスピノーダル相分離が起こり、共連続構造（スポンジ状の構造）が形成される。そして、相分離が更に進行して前記共連続構造が消滅する前に前記ポリマー成分の架橋反応が進行すると、その構造が凍結固定されて、三次元網目構造（多孔質構造）が形成されるものと推察される。そのため、多孔質構造の硬化物を得るためには、共連続構造が消滅する前に架橋反応を進行せしめる必要があり、架橋反応の速度を十分なものにする必要がある。本発明においては、1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物を用いているため、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを組み合わせているにもかかわらず、十分な速度で架橋反

応を進行せしめることができ、これにより三次元網目構造を形成させることが達成されるものと推察される。そして、このような細孔が形成された硬化物から、前記溶媒を除去すると、溶媒の存在していた箇所に空孔が形成され、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物が得られるものと推察される。

[0048] また、このようにして得られる本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体としては、空孔率が20%~90%のものが好ましく、60~80%のものがより好ましい。前記空孔率が前記下限未満では、前記エポキシ樹脂硬化物多孔体を分離媒体として使用した場合、空孔率が低すぎて実用性が十分なものとならない傾向にあり、他方、前記上限を超えると多孔体の強度が低下してしまい、やはり実用性が低下する傾向にある。なお、多孔体の空孔率としては、下記式：

$$[\text{空孔率}(\%)] = (1 - W/\rho V) \times 100$$

(式中、Wは多孔体の乾燥重量(g)を示し、Vは多孔体の見掛けの体積(cm^3)を示し、 ρ は樹脂の真密度(g/cm^3)を示す。)

を計算して求められる値を採用する。なお、前記式中の「樹脂の真密度」としては、多孔体をエタノールに入れて脱泡した後、JIS-K7112(B法I)に従って測定した値を採用する。

[0049] また、このようなエポキシ樹脂硬化物多孔体においては、平均細孔直径が0.5~50 μm であることが好ましく、1~10 μm であることがより好ましい。このような平均細孔直径が前記下限未満では、目詰まり等によって細孔が閉塞し易くなるとともに液体を透過させるような用途(分離媒体等)に利用する場合に送液時の圧力を高圧とする必要性が生じ、実用性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると、多孔体の強度が低下してしまう傾向にある。

[0050] なお、このようなエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率、平均細孔直径は、使用される脂環式エポキシ化合物、脂環式アミン硬化剤及び溶媒(ポロゲン)の種類やこれらの混合液中への含有比率、加熱条件等によって変化するものである。そのため、目的とする設計のエポキシ樹脂硬化物多孔体を得るた

めに、あらかじめ系の相図を作成し、目的とする設計（構造）に応じて最適な条件を適宜選択しておいてもよい。

[0051] また、前記エポキシ樹脂硬化物多孔体の形状は特に制限されず、その用途に応じて、シート状、棒状、筒状等の任意の形状とすることができる。

[0052] また、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、エポキシ樹脂の硬化物であることから、表面に官能基を有しており、グラフト反応等で目的に応じた表面修飾を行うことも可能である。更に、本発明になる多孔性エポキシ樹脂硬化物は三次元架橋されているため、耐薬品性、耐熱性に優れており、過酷な環境下においても使用可能である。

[0053] また、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、以下に説明する水質保持材、抗菌材等の他、分離媒体（例えば、液体クロマトグラフィー用のカラム用充填媒体）等にも好適に使用することができる。

[0054] 以上、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体及びエポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法について説明したが、以下、本発明の水質保持材について説明する。

[0055] 本発明の水質保持材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備えるものである。このような水質保持材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備えていればよく、他の構成は特に制限されるものではない。このような他の構成物としては、水質保持材に使用することが可能な公知の材料を適宜組み合わせ用いることができる。

[0056] また、本発明の水質保持材は、水質を保持するために利用すればよく、例えば、切花等の鮮度保持材として利用したり、水槽中の水の鮮度保持材等として利用してもよい。なお、本発明の水質保持材が優れた水質保持性能を発揮することができる理由は必ずしも定かではないが、切花等の鮮度保持材に使用した場合を例に挙げて説明すると、切花から排出される老化促進物質や老廃物がエポキシ樹脂硬化物多孔体の細孔内に吸着及び保持される結果、水が浄化されることに加えて、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体が十分な抗菌性能を有するため、水中の菌を十分に殺菌できるためであると本発明者ら

は推察する。また、本発明の水質保持材は取り扱いが簡単で且つ環境にやさしく衛生的である。

[0057] さらに、本発明の水質保持材を切花等の鮮度保持材等に利用する場合、より高い効果を得るという観点からは、本発明の水質保持材中の前記エポキシ樹脂硬化物多孔体の全体を水中に沈めるのではなく、その一部を水面上に出して利用することが好ましい。このように、前記エポキシ樹脂硬化物多孔体の一部を水面上に出して利用することでより高い効果が得られる理由は必ずしも定かではないが、水面上にある多孔体の表面から水が蒸発するのに伴って、多孔体内の揚水量が増加し、水中で多孔体に吸着された物質が水上部に押し上げられ、結果として水中部分の多孔体表面は常時、吸着物の少ない状態に維持されるためであると本発明者らは推察する。なお、このように、本発明の水質保持材を切花等の鮮度保持材に用いた場合には、頻繁な水替えを行わなくとも常に切花等を生けた水が清澄に保持でき、不純物による切花の導管閉塞が解消され、切花の茎へ常に清澄な水揚げが行われるため、切花の鮮度を長期にわたって保持できる。

[0058] また、本発明の水質保持材の形態は特に制限されず、使用方法等に応じてその設計を適宜変更してもよい。例えば、本発明の水質保持材は、フィルター状、チューブ状、棒状等に成型して水中に配置して利用してもよい。

[0059] 次に、本発明の第一及び第二の抗菌材について説明する。本発明の第一の抗菌材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備えるものである。このような第一の抗菌材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備えていればよく、他の構成は特に制限されるものではない。このような他の構成物としては、抗菌材に使用することが可能な公知の材料を適宜組み合わせる用いることができる。

[0060] 本発明の第二の抗菌材は、上記本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体中のアミノ基を4級化して得られる4級化アミン含有エポキシ多孔体を備えるものである。このように、アミノ基を4級化することにより、より高度な殺菌性能を発揮させることが可能となる。また、このような第二の抗菌材は上記4

級化アミン含有エポキシ多孔体を備えていればよく、他の構成は特に制限されるものではない。また、このような他の構成物としては、抗菌材に使用することが可能な公知の材料を適宜組み合わせ用いることができる。

[0061] さらに、このようなエポキシ樹脂硬化物多孔体中のアミノ基を4級化する方法としては特に制限されず、アミノ基を4級化することが可能な公知の方法を適宜採用することができ、例えば、塩酸水溶液、硝酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の公知のアミンの4級化剤中に、前記エポキシ樹脂硬化物多孔体を浸漬して十分にアミン（アミノ基）の4級化反応を進行させる方法を採用してもよい。

[0062] また、アミノ基を4級化する際には、エポキシ樹脂硬化物多孔体の細孔内に十分に前記4級化剤を導入して多孔体の内部に存在するアミノ基を十分に4級化させるという観点や前記4級化剤とアミノ基との接触が十分に行われるようにするといった観点から、前記4級化剤中にエポキシ樹脂硬化物多孔体を浸漬した後に超音波を照射してもよい。

[0063] また、本発明の第一及び第二の抗菌材の使用方法は特に制限されず、例えば、建築内外壁、床、天井、ふすまなどの建材にコーティング或いは練りこむ等して建築材料とともに使用してもよく、あるいは、医療器具、調理器具、シンク、換気扇、空調設備、履物等に広範に使用してもよい。

実施例

[0064] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

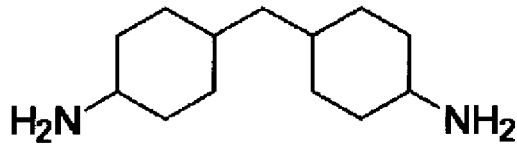
[0065] （実施例1）

先ず、内径が0.1mmで長さが1000mmのキャピラリー管内壁に3-アミノプロピルトリエトキシシランの薄膜をコートした反応管を準備した。次に、上記一般式（3）で表される脂環式エポキシ化合物（以下、場合により単に「TETRAD-C」という。）を0.93g、下記一般式（4）

:

[0066]

[化6]



(4)

[0067] で表される脂環式アミン（ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、東京化成株式会社製、：以下、場合により単に「BACM」という。）を0.38g、ポリエチレングリコール（和光純薬工業社製、水酸基価380mg KOH/g：以下、場合により単に「PEG 300」という。）を4.0g準備し、これらを大気圧下、室温条件で十分に混合した後、真空脱気して混合液を調製した。次に、前記混合液を前記反応管内に注入し、その管の両端に栓をして密封し、内部に前記混合液を充填させた密封容器を得た。その後、前記密封容器を温度が140℃（一定）のオイルバス中に投入して4時間加熱し、前記混合液中のTETRAD-CとBACMとを反応（重合）させて、エポキシ樹脂の硬化物を形成せしめた。次に、前記密封容器をオイルバス中から取り出し、室温まで冷却した。次いで、液体クロマトグラフィー用の送液ポンプを用いて、キャピラリー管内にメタノールを送液し、ポリエチレングリコールを除去することで、前記キャピラリー管内に多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体）を得た。このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は70%であり、平均細孔直径は1.2μmであった。

[0068] （実施例2）

オイルバスの温度を150℃に変更した以外は実施例1と同様にして多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体）を得た。このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は70%であり、平均細孔直径は1.0μmであった。

[0069] （実施例3）

オイルバスの温度を135°Cに変更した以外は実施例1と同様にして多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体）を得た。このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は70%であり、平均細孔直径は1.5μmであった。

[0070] <実施例1～3で得られたエポキシ樹脂硬化物の構造確認>

実施例1～3で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真を図1～3にそれぞれ示す。図1～3に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体（実施例1～3）は、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせ得られたものであるにもかかわらず、三次元網目状の骨格構造が形成されており、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物であることが確認された。また、実施例1～3で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体は、いずれも連通する空隙を有していることが確認された。また、図1～3に示す結果からも明らかなように、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせエポキシ樹脂硬化物多孔体を製造する場合には、温度を変化させることにより、細孔の大きさ等の構造を変化させることが可能であることも分かった。

[0071] （実施例4～7）

PEG 300の使用量を、それぞれ3.6g（実施例4）、4.0g（実施例5）、4.2g（実施例6）、4.4g（実施例7）とした以外は実施例1と同様にして多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体）をそれぞれ得た。

[0072] <実施例4～7で得られたエポキシ樹脂硬化物の構造確認>

実施例4～7で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。図4に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体（実施例4～7）は、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせ得られたものであるにもかかわらず、三次元網目状の骨格構造が形成されており、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物であることが確認された。また、図4に示す結果からも明らかなように、

脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせることでエポキシ樹脂硬化物多孔体を製造する場合には、使用する溶媒（PEG 300）の量を変化させることにより細孔径等の構造を変化させることが可能であることも分かった。

[0073] （実施例 8～11）

BACMの使用量を、それぞれ0.34g（実施例4）、0.36g（実施例5）、0.38g（実施例6）、0.4g（実施例7）とした以外は実施例1と同様にして多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体）をそれぞれ得た。

[0074] <実施例 8～11 で得られたエポキシ樹脂硬化物の構造確認>

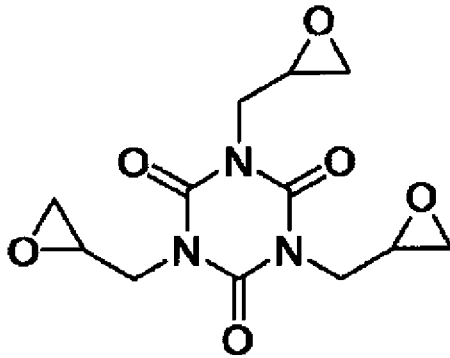
実施例 8～11 で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。図5に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体（実施例 8～11）は、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせることで得られたものであるにもかかわらず、三次元網目状の骨格構造が形成されており、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物であることが確認された。また、図5に示す結果からも明らかなように、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせることでエポキシ樹脂硬化物多孔体を製造する場合には、使用する脂環式アミン（BACM）の量を変化させることにより細孔径等の構造を容易に変化させることが可能であることも分かった。

[0075] （比較例 1）

TETRAD-Cの代わりに、下記一般式（5）：

[0076]

[化7]



(5)

[0077] で表される非脂環式のエポキシ化合物（以下、場合により「TEPIC」という。）を1.6gを用い、BACMの使用量を0.37gに変更し、PEG 300の代わりにポリエチレングリコール（ナカライテスク株式会社製、水酸基価550mg KOH/g：以下、場合により、単に「PEG 200」という。）を7.0g用い、オイルバスの温度（反応温度）を140℃から80℃に変更した以外は実施例1と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物多孔体を得た。なお、このようなエポキシ樹脂硬化物は走査型電子顕微鏡による測定の結果、多孔質構造を有するものであることが確認された。

[0078] [実施例1及び比較例1で得られた多孔体の特性の評価]

〈分離性能の評価〉

実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体と、比較例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体をそれぞれクロマトグラフィーとして利用して、分離媒体としての性能を評価した。すなわち、各多孔体が内部に形成されたキャピラリー管をそれぞれキャピラリーカラムとし、下記溶質aとしてペンチルベンゼン（pentylbenzene）を用い、下記溶質bとしてブチルベンゼン（butylbenzene）を用い、非保持溶質としてウラシル（Uracil）を用い、移動相にアセトニトリルと水の混合溶媒を使用し、流量1.0μL/分、温度30℃の条件で溶質をカラム内に注入し、その溶出時間をUV検出器で検出するこ

とにより溶質 a 及び b の保持時間及び非保持溶質の保持時間をそれぞれ測定し、下記式：

[溶質の保持係数 (k)] = { (溶質の保持時間) - (非保持溶質の保持時間) } / (非保持溶質の保持時間)

[分離係数 $\alpha_{(a/b)}$] = (溶質 a の保持係数) / (溶質 b の保持係数)

を計算することにより、分離係数 ($\alpha_{(\text{pentylbenzene}/\text{butylbenzene})}$) の値を求め、分離媒体としての性能を評価した。なお、このような α の値は、より大きな値になるほど、疎水性が高いことを示すものである。

[0079] このような分離係数の測定の結果、実施例 1 で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の分離係数 ($\alpha_{(\text{pentylbenzene}/\text{butylbenzene})}$) は 2.74 であり、比較例 1 で T E P I C を用いて得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の分離係数 ($\alpha_{(\text{pentylbenzene}/\text{butylbenzene})}$) は 1.04 であった。このような結果から、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体 (実施例 1) は、比較のためのエポキシ樹脂硬化物多孔体 (比較例 1) と比べて飛躍的に疎水性が向上していることが確認された。これにより、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体 (実施例 1) は、比較のためのエポキシ樹脂硬化物多孔体 (比較例 1) と比べて疎水性相互作用を利用して物質を分離する際の分離性能が非常に高く、分離媒体として非常に有用であることが分かった。なお、このような疎水性の向上は、多孔体の原料として、脂環式のエポキシ化合物と脂環式のアミン硬化剤を用いたことにより得られる効果であり、脂環式のエポキシ化合物と脂環式のアミン硬化剤を組み合わせることでより達成される効果であると本発明者らは推察する。

[0080] 本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体 (実施例 1) の分離性能を確認するために、実施例 1 で得られたキャピラリー管の内部にエポキシ樹脂硬化物多孔体が形成されているキャピラリーカラムを用いて、アルキルベンゼン類の分離を試みた。このようなアルキルベンゼン類としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼンを用いた。また、このようなアルキルベンゼン類の分離の際には、 CH_3CN 60 容量%と 20 mM のナトリウムリン酸塩バッファー (

pH : 7. 0) 40容量%の混合液 (CH₃CN/buffer = 60/40 (v/v)) を移動相として用い、その注入量を10 nLとした。得られた結果を図6に示す。なお、図6中のピーク1はベンゼンを示し、ピーク2はトルエンを示し、ピーク3はエチルベンゼンを示し、ピーク4はプロピルベンゼンを示し、ピーク5はブチルベンゼンを示し、ピーク6はペンチルベンゼンを示し、ピーク7はヘキシルベンゼンを示す。

[0081] 図6に示す結果からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体 (実施例1) は分離媒体として十分に機能し、アルキルベンゼン類を十分に分離できることが確認された。また、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体 (実施例1) の理論段数を求めたところ、理論段数は10000以上であることが分かり、かかる多孔体が分離カラムとして十分に高い性能を有することも分かった。

[0082] さらに、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の分離媒体としての特性を評価するために、CH₃CN 60容量%と20 mMのナトリウムリン酸塩バッファー (pH : 7. 0) 40容量%の混合液 (CH₃CN/buffer = 60/40 (v/v)) を移動相として用い、溶質としてシトシン、アデニン、ウラシル、チミン、ベンゼン、トルエンをそれぞれ用いて、クロマトグラフィーにおける移動相中の有機溶媒濃度を変化させて、各濃度ごとに各溶質の保持係数をそれぞれ求めた。なお、各溶質の保持係数は、各溶質の溶出時間を測定し、上記溶質の保持係数 (k) の計算式を計算することにより求めた。得られた結果を図7に示す。

[0083] 図7に示す結果からも明らかなように、溶質の濃度が低い条件では、疎水性の物質を保持する性質が高いことが分かった。これは、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体において、疎水性相互作用が寄与していることに起因するものであることが分かる。一方、溶質の濃度が高い条件では、親水性の化合物を保持する性質が高いことが分かった。これは、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体において、典型的な親水性相互作用が寄与していることに起因するものであることが分かる。このような結果から、本

発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体（実施例 1）においては、親水性及び疎水性の双方の性質を有していることが確認され、様々な物質の分離媒体として非常に有用であることが確認された。

[0084] （実施例 1 2）

TETRAD-Cの使用量を17.4gとし、BACMの使用量を11.2gとし、PEG 300の使用量を71.4gとし、キャピラリー管の代わりに内径12mm、長さ150mmの円筒形のテフロン（登録商標）製の管を用い、ポリエチレングリコールを抽出除去する際にエポキシ樹脂硬化物をテフロン（登録商標）製の管から取り出してアセトンを用いた超音波洗浄を行った以外は実施例 1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物多孔体を得た。なお、このようなエポキシ樹脂硬化物は走査型電子顕微鏡による測定の結果、多孔質構造を有するものであることが確認された。このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は75%であり、平均細孔直径は2.0 μ mであった。

[0085] （比較例 2）

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名「エピコート828」）23.2gと、BACM5.2gとをポリエチレングリコール（ナカライテスク株式会社製、水酸基価550mg KOH/g：以下、場合により、単に「PEG 200」という。）71.6gに溶解し、真空脱泡して混合液とし、これを内径12mm、長さ150mmの円筒形のテフロン（登録商標）製の管の内部に注入して栓をし、そのまま120°Cオイルバスに投入して1時間オイルバス中で重合させた後、オイルバスの温度を150°Cに上げて更に1時間加熱した。その後、前記ガラス管をオイルバスから取り出し、室温まで冷却した後、テフロン（登録商標）製の管から重合物を取り出し、60°Cの水中に20時間浸漬してポリエチレングリコールを抽出除去して、比較のための芳香族系のエポキシ樹脂硬化物多孔体を得た。なお、このようなエポキシ樹脂硬化物は走査型電子顕微鏡による測定の結果、多孔質構造を有するものであることが確認された。このように

して得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は70%であり、平均細孔直径は1.0 μ mであった。

[0086] (比較例3)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名「エピコート828」）20.2gとポリアミノアミド硬化剤（富士化成工業株式会社製、商品名「トーマイド245-S」、アミン価535）8.6gとをそれぞれPEG 200（水酸基価550mg KOH/g）71.2gに溶解し、真空脱泡して混合液とし、これを内径12mm、長さ150mmの円筒形のテフロン（登録商標）製の管の内部に注入して栓をし、そのまま60℃オイルバスに投入して1時間オイルバス中で重合した後、オイルバスの温度を100℃に上げて更に1時間加熱した。その後、前記テフロン（登録商標）製の管をオイルバスから取り出し、室温まで冷却した後、ガラス管から重合物を取り出し、50℃の水中に20時間浸漬してポリエチレングリコールを抽出除去して、比較のための芳香族系のエポキシ樹脂硬化物多孔体を得た。なお、このようなエポキシ樹脂硬化物は走査型電子顕微鏡による測定の結果、多孔質構造を有するものであることが確認された。このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は70%であり、平均細孔直径は1.0 μ mであった。

[0087] [実施例12及び比較例2～3で得られたエポキシ樹脂硬化物の特性の評価]

〈水質保持性能の評価〉

4個のガラス製コップ（直径50mm、高さ100mm）に高さ50mmまで水を注ぎ、それぞれにバラを差し込んだ。そして、1つのコップ（以下、「コップA」という。）には実施例12で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体（直径12mm、長さ120mm）を、他のコップ（以下、「コップB」という。）には比較例2で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体（直径12mm、長さ120mm）を、更に他のコップ（以下、「コップC」という。）には比較例3で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体（直径12mm、長さ

120mm)を、それぞれ一部が空気と接するようにして差し込んだ。また、多孔体を何ら差し込んでいない最後の1つのコップ(以下、「コップD」という。)はそのまま用いた。そして、所定に日数が経過した段階でコップA~D中の水の濁度を目視により確認し、濁度を相対的に評価した。経過日数と濁度との関係を示すグラフを図8に示す。

[0088] 図8に示す結果からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体(実施例12)においては、14日経過した後においても全く濁りが確認されず、比較例2~3で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体と比べても十分に高度な水準で水質が保持されることが確認された。また、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体(実施例12)においては、上述のように水の濁度が変化しないことから、水中の菌に対する十分な殺菌効果が得られていることが分かる。このような結果から、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体(実施例12)は、水質保持材や抗菌材として有用であることが分かった。

[0089] (実施例13)

上記一般式(2)で表される脂環式エポキシ化合物(以下、場合により単に「BDAC」という。)を0.93g、上記一般式(4)で表される脂環式アミン(BACM)を0.47g、ポリエチレングリコール(PEG 300)を3.6g準備し、これらを大気圧下、室温条件で十分に混合し、脱気して混合液を調製した。次に、前記混合液を前記反応管(内径12mm、長さ150mm)内に注入し、その管の両端に栓をして密封し、内部が前記混合液で満たされた密封容器を得た。その後、前記密封容器を温度が140℃(一定)のオイルバス中に投入して4時間加熱し、前記密封容器中において、前記混合液中のBDACとBACMとを反応(重合)させて、エポキシ樹脂の硬化物を得た。次に、前記密封容器をオイルバス中から取り出し、室温まで冷却した。次いで、前記密封容器から前記硬化物を取り外し、前記硬化物をアセトン中で超音波洗浄し、前記硬化物中からポリエチレングリコールを抽出除去して、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物(エポキシ樹脂硬化物多孔体:図9中、「BDB01」と示す。)を得た。

[0090] (実施例 14)

オイルバスの温度を 150℃とした以外は実施例 13 と同様にして多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体：図 9 中、「BDB02」と示す。）を得た。

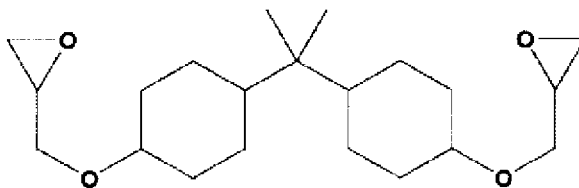
[0091] (実施例 15)

オイルバスの温度を 160℃とした以外は実施例 13 と同様にして多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂硬化物多孔体：図 9 中、「BDB03」と示す。）を得た。

[0092] (比較例 4)

BDAC の代わりに、下記一般式 (6) :

[0093] [化8]



(6)

[0094] で表される脂環式エポキシ化合物（以下、場合により「HBADE」という。）を 1.11 g 用い、BACM の使用量を 0.29 に変更し、PEG 300 の代わりに和光純薬工業社製のポリエチレングリコール（水酸基価 190 mg KOH/g : 以下、場合により単に「PEG 600」という。）を 3.6 g 用い、オイルバスの温度を 160℃とした以外は実施例 13 と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（図 10 中、「HB01」と示す。）を得た。

[0095] (比較例 5)

オイルバスの温度を 170℃とした以外は比較例 4 と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（図 10 中、「HB02」と示す。）を得た。

[0096] (比較例 6)

オイルバスの温度を180℃とした以外は比較例4と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（図10中、「HB03」と示す。）を得た。

[0097] （比較例7）

PEG 600の代わりに和光純薬工業社製のポリエチレングリコール（水酸基価110mg KOH/g：以下、場合により単に「PEG 1000」という。）を3.6g用いた以外は比較例4と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（図10中、「HB04」と示す。）を得た。

[0098] （比較例8）

オイルバスの温度を170℃とした以外は比較例7と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（図10中、「HB05」と示す。）を得た。

[0099] （比較例9）

オイルバスの温度を180℃とした以外は比較例7と同様にして、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（図10中、「HB06」と示す。）を得た。

[0100] <実施例13～15及び比較例4～9で得られたエポキシ樹脂硬化物の構造確認>

実施例13～15及び比較例4～9で得られたエポキシ樹脂硬化物の構造をそれぞれ走査型電子顕微鏡により測定した。実施例13～15で得られたエポキシ樹脂硬化物の走査型電子顕微鏡写真を図9に示す。また、比較例4～9で得られたエポキシ樹脂硬化物の走査型電子顕微鏡写真を図10に示す。

[0101] 図9に示す結果からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体（実施例13～15）はいずれも、三次元網目構造となっていることが確認された。一方、比較のためのエポキシ樹脂硬化物（比較例4～9）はいずれも粒子状となってしまう、粒子が凝集した構造になっていた。このような結果から、1分子中にエポキシ基が2つしかない脂環式のエポキシ化合物（HBAD E）を利用した場合には、合成条件を色々に変化させても多孔質構造（三次元網目構造）のエポキシ樹脂硬化物を得ることができないことが分かった。そして、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミンとを組み合わせると多孔

質構造のエポキシ樹脂硬化物を製造するためには、1分子中に少なくとも3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物を用いる必要があることが分かる。

[0102] (実施例16)

上記一般式(2)で表される脂環式エポキシ化合物(BDAC)を7.4g、上記一般式(4)で表される脂環式アミン(BACM)を3.7g、ポリエチレングリコール(PEG 300)を36.8g準備し、これらを大気圧下、室温で十分に混合し、脱気して混合液を調製した。次に、前記混合液をテフロン(登録商標)製のチューブ(内径12mm、長さ150mm)内に注入し、そのチューブの両端に栓をして密封し、内部が前記混合液で満たされた密封容器を得た。その後、前記密封容器を温度が140°C(一定)のオイルバス中に投入して3時間加熱し、前記混合液中のBDACとBACMとを反応(重合)させて、エポキシ樹脂の硬化物を得た。次に、前記密封容器をオイルバス中から取り出し、室温まで冷却した。次いで、前記密封容器中から前記硬化物を取り出し、前記硬化物をアセトン中で超音波洗浄して前記硬化物中からポリエチレングリコールを抽出除去して、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物(エポキシ樹脂硬化物多孔体)を得た。なお、得られたエポキシ樹脂硬化物を走査型電子顕微鏡で観測したところ、前記エポキシ樹脂硬化物は三次元網目構造を有する多孔体であることが確認された。また、このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は76%であり、平均細孔直径は1.5 μ mであった。

[0103] (実施例17)

実施例16で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体を完全に乾燥させた後、1.0規定の塩酸水溶液に浸漬し、超音波照射して15分間反応させて、前記多孔体中のアミノ基を4級化させて、4級化アミン含有エポキシ多孔体を得た。

[0104] (比較例10)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製、

商品名「エポコート828」) 10. 1 gとポリアミノアミド硬化剤(富士化成工業株式会社製、商品名「トーマイド245-S」、アミン価535) 4. 2 gとをそれぞれPEG 200(水酸基価550 mg KOH/g) 35. 7 g中に溶解し、真空脱泡して混合液を得た。次に、前記混合液をテフロン(登録商標)製のチューブ(内径12 mm、長さ150 mm)内に注入して栓をし、そのまま60°Cのオイルバスに投入して1時間加熱した後、オイルバスの温度を100°Cに上げてさらに1時間加熱した。その後、硬化物をテフロン(登録商標)製の管から取り出し、50°Cの水中に20時間浸漬し、ポリエチレングリコールを抽出除去して、比較のための芳香族系のエポキシ樹脂硬化物多孔体を得た。なお、このようなエポキシ樹脂硬化物は走査型電子顕微鏡による測定の結果、多孔質構造を有するものであることが確認された。また、このようにして得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体の空孔率は70%であり、平均細孔直径は1.0 μmであった。

[0105] (比較例11)

比較例10で得られたエポキシ樹脂硬化物多孔体を完全に乾燥させた後、1.0規定の塩酸水溶液に浸漬し、超音波を照射して15分間反応させることにより、前記多孔体中のアミノ基を4級化させて、比較のための4級化アミン含有エポキシ多孔体を得た。

[0106] [実施例17及び比較例11で得られた多孔体の特性の評価]

〈抗菌性能の評価〉

実施例17で得られた4級化アミン含有エポキシ多孔体及び比較例11で得られた比較のための4級化アミン含有エポキシ多孔体をそれぞれ抗菌材として使用して抗菌性能を評価した。すなわち、先ず、切花に使用していた水を純粋で100倍に希釈して、細菌の含有するサンプル水とした。次に、前記サンプル水を50 mLずつ、3つのビーカーに入れて、サンプル水が導入されたビーカーA~Cを得た。次いで、実施例17及び比較例11で得られた各4級化アミン含有エポキシ多孔体をそれぞれ4.1 gとなるようにして切断し、ビーカーAには実施例17で得られた4級化アミン含有エポキシ多

孔体からなる抗菌材（4.1 g）を投入し、ビーカーBには比較例11で得られた4級化アミン含有エポキシ多孔体からなる抗菌材（4.1 g）を投入した。なお、ビーカーCにはいずれの抗菌材も使用しなかった。そして、各抗菌材を添加後、10分経過した後のビーカーA～C中の各サンプル水を、それぞれバクテリア培養シート（商品名「ペトリフィルム」：3M社製）上に滴下し、バクテリアを培養してバクテリア量を調べて各抗菌材の抗菌性能を評価した。また、4日後においても、同様に各サンプル水を採取してバクテリアを培養し、バクテリア量を調べた。実施例17で得られた抗菌材を用いたビーカー中のサンプル水（抗菌材添加10分後の水）を滴下したバクテリア培養シート上の生物の形態を示す写真を図11に示し、比較例11で得られた抗菌材を用いたビーカー中のサンプル水（抗菌材添加10分後の水）を滴下したバクテリア培養シート上の生物の形態を示す写真を図12に示し、抗菌材を用いなかったビーカー中のサンプル水（調製後10分経過した水）を滴下したバクテリア培養シート上の生物の形態を示す写真を図13に示す。また、4日経過後の各ビーカー中のサンプル水をそれぞれ用いた場合におけるバクテリアの数を表1に示す。なお、バクテリアの数は、バクテリア培養シートにおいてコロニーが着色することから、その数をカウントすることにより求められた数である。

[0107] [表1]

ビーカー	A	B	C
抗菌材の種類	実施例17	比較例11	なし
生菌数	7.6×10^3	1.2×10^4	1.3×10^5

[0108] 図11～13に示す結果からも明らかなように、本発明の抗菌材（実施例17）を用いた場合には、抗菌材添加10分後のサンプル水中にバクテリアが全く確認されなかった。一方、比較のための抗菌材（比較例11）を用いた場合においても、抗菌材を用いなかった場合（図13）と比較すると、抗

菌材添加10分後のサンプル水中のバクテリアの数が少なく殺菌効果があることは認められた。しかしながら、比較のための抗菌材（比較例11）と本発明の抗菌材（実施例17）とを比較すると、比較のための抗菌材（比較例11）は殺菌効果が必ずしも十分なものではないことが分かった。なお、図13に示すような抗菌材を用いなかった場合のバクテリア培養シートは、背景が全体的に着色しており、カウントできないほどのバクテリアが存在していた。また、表1に示す結果からも明らかなように、本発明の抗菌材（実施例17）を用いた場合にはバクテリアの発生が十分に抑制されており、本発明の抗菌材（実施例17）が比較のための抗菌材（比較例11）と比べても、十分に高度な殺菌効果を有することが確認された。このような結果から、本発明の抗菌材（実施例17）は非常に高度な殺菌性能を有するものであることが分かった。

産業上の利用可能性

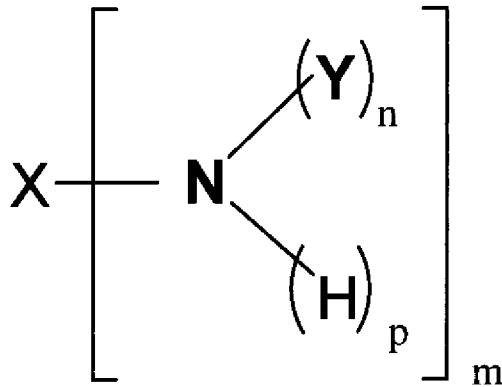
[0109] 以上説明したように、本発明によれば、脂環式エポキシ化合物と脂環式アミン硬化剤とを組み合わせ得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物であり、分離媒体としての性能が十分に高く、十分に高度な水質保持性能を有し、しかも十分に高度な抗菌性能を有する抗菌材を調製する際の原料としても利用することが可能なエポキシ樹脂硬化物多孔体及びその製造方法、並びに、それを用いた水質保持材及び抗菌材を提供することが可能となる。したがって、本発明のエポキシ樹脂硬化物多孔体は、各種分離媒体、水質保持材及び抗菌材等に好適に利用することが可能である。

請求の範囲

[請求項1] 1分子中に3つ以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と、脂環式アミン硬化剤と、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して硬化物を得た後、前記硬化物から前記溶媒を除去することにより得られる多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物である、エポキシ樹脂硬化物多孔体。

[請求項2] 前記脂環式エポキシ化合物が、下記一般式(1)：

[化1]



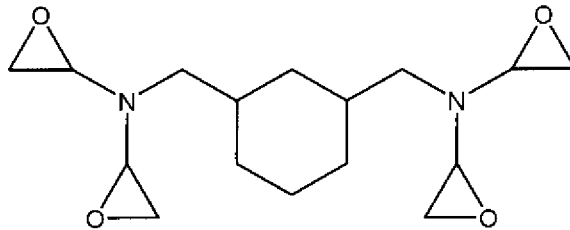
(1)

[式(1)中、Xは式中の窒素原子(N)と直接又は炭素数が1～5の直鎖アルキレン基を介して結合する炭素数が3～8の脂環式炭化水素基を示し、Yは式中の窒素原子(N)と直接又は炭素数が1～5の直鎖アルキレン基を介して結合するエポキシ基を示し、m及びnはYの総数が3以上となるようにして選択される整数であって、mは2～4のうちいずれかの整数を示し、nはそれぞれ独立に1又は2の整数を示し、pはそれぞれ独立に0又は1の整数を示し、pとnとの和が2である。]

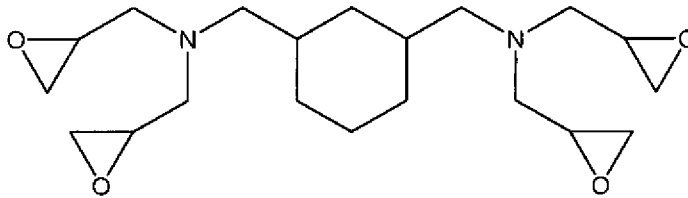
で表される化合物である、請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体。

[請求項3] 前記脂環式エポキシ化合物が、下記一般式（2）～（3）：

[化2]



(2)



(3)

で表される化合物のうちの少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体。

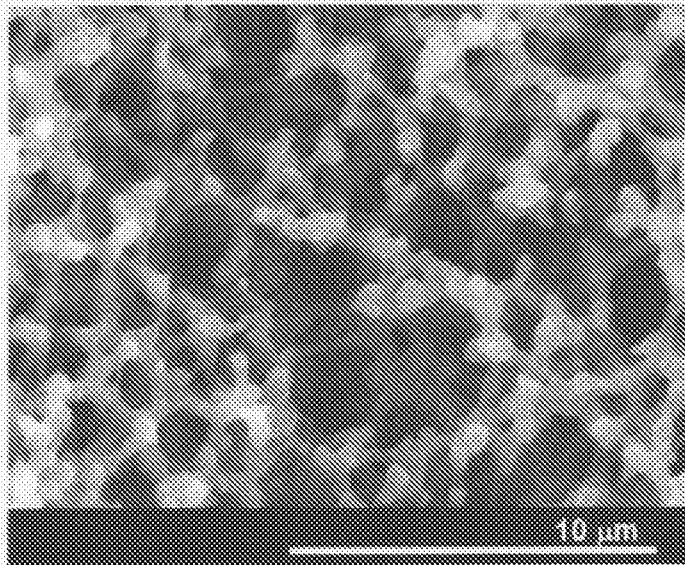
[請求項4] 前記脂環式アミン硬化剤が、分子内に1級アミノ基を2つ以上有する脂環式アミン化合物である、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体。

[請求項5] 前記脂環式アミン硬化剤が、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、及びこれらの変性物からなる群の中から選択される少なくとも1種である、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体。

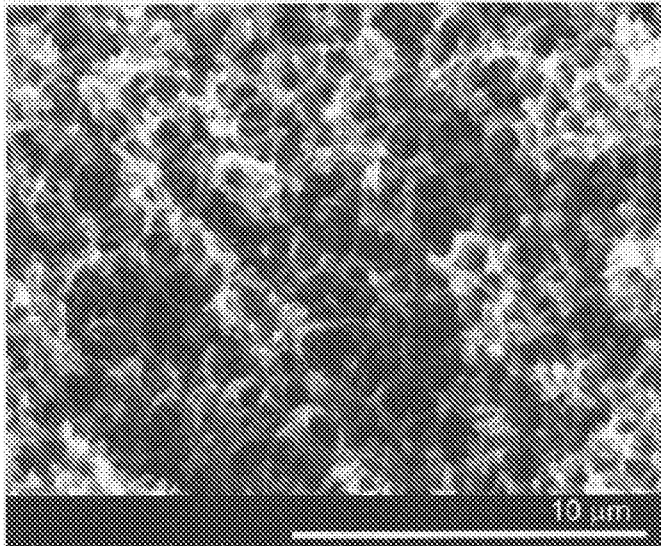
[請求項6] 前記溶媒が、水酸基価が50mg KOH/g以上のポリアルキレングリコール及びその誘導体の中から選択される少なくとも1種である、請求項1～5のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体。

- [請求項7] 請求項1～6のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備える、水質保持材。
- [請求項8] 請求項1～6のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体を備える、抗菌材。
- [請求項9] 請求項1～6のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物多孔体中のアミノ基を4級化して得られる4級化アミン含有エポキシ多孔体を備える、抗菌材。
- [請求項10] 1分子中に3つ以上のエポキシ基を含有する脂環式エポキシ化合物と、脂環式アミン硬化剤と、前記脂環式エポキシ化合物及び前記脂環式アミン硬化剤に対して不活性な溶媒とを含有する混合液を加熱して硬化物を得た後、前記硬化物から前記溶媒を除去することにより、多孔質構造のエポキシ樹脂硬化物を得る、エポキシ樹脂硬化物多孔体の製造方法。

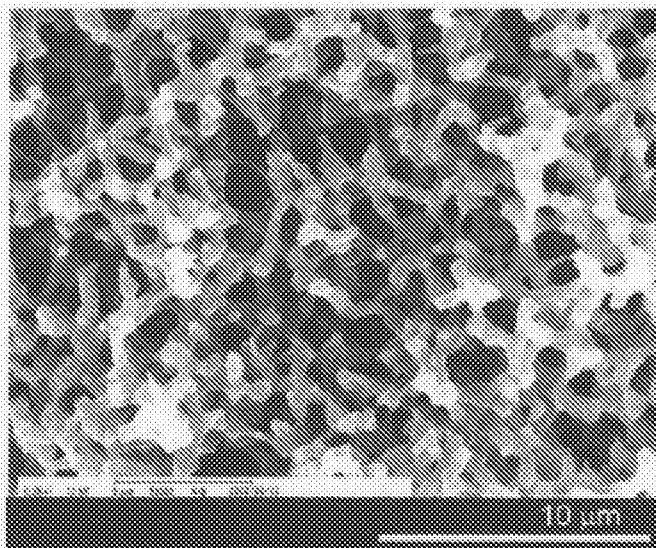
[图1]



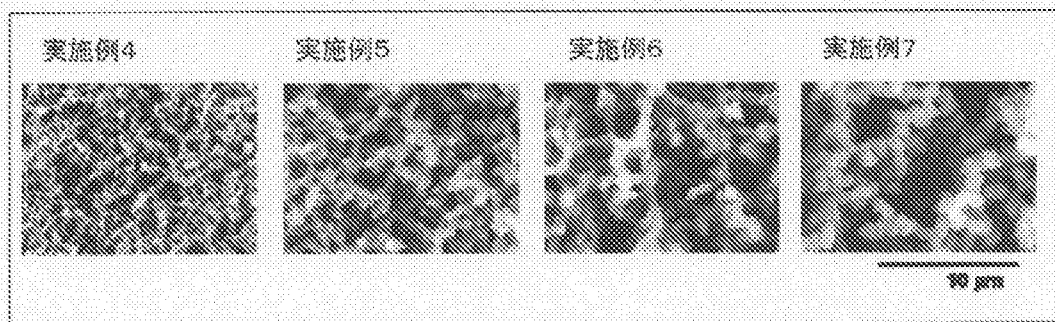
[图2]



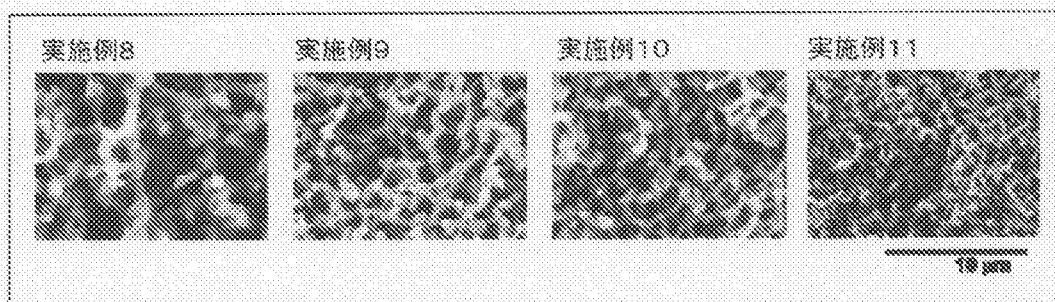
[图3]



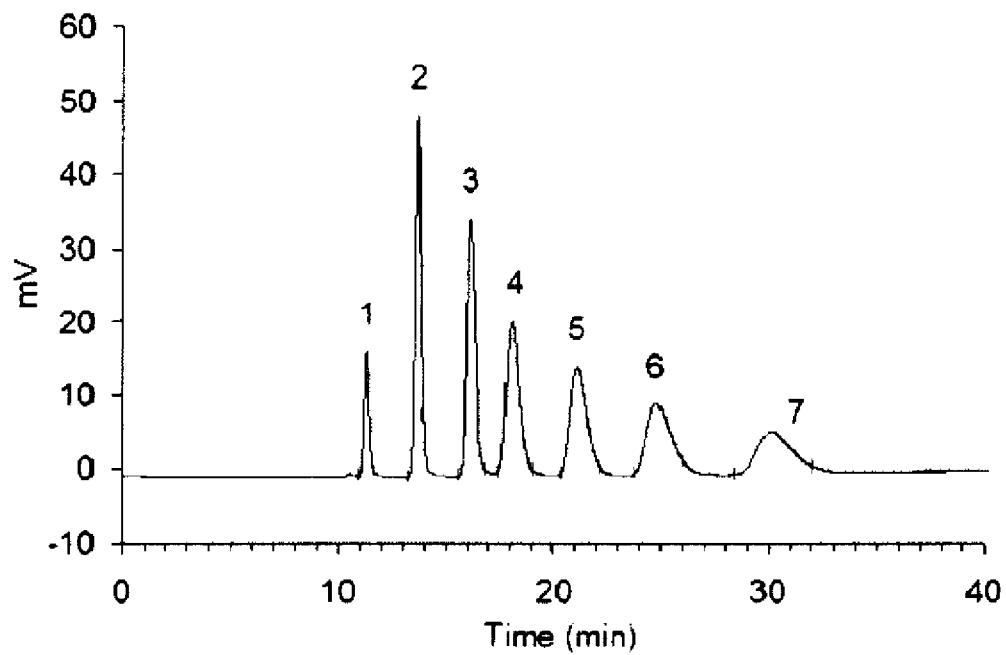
[图4]



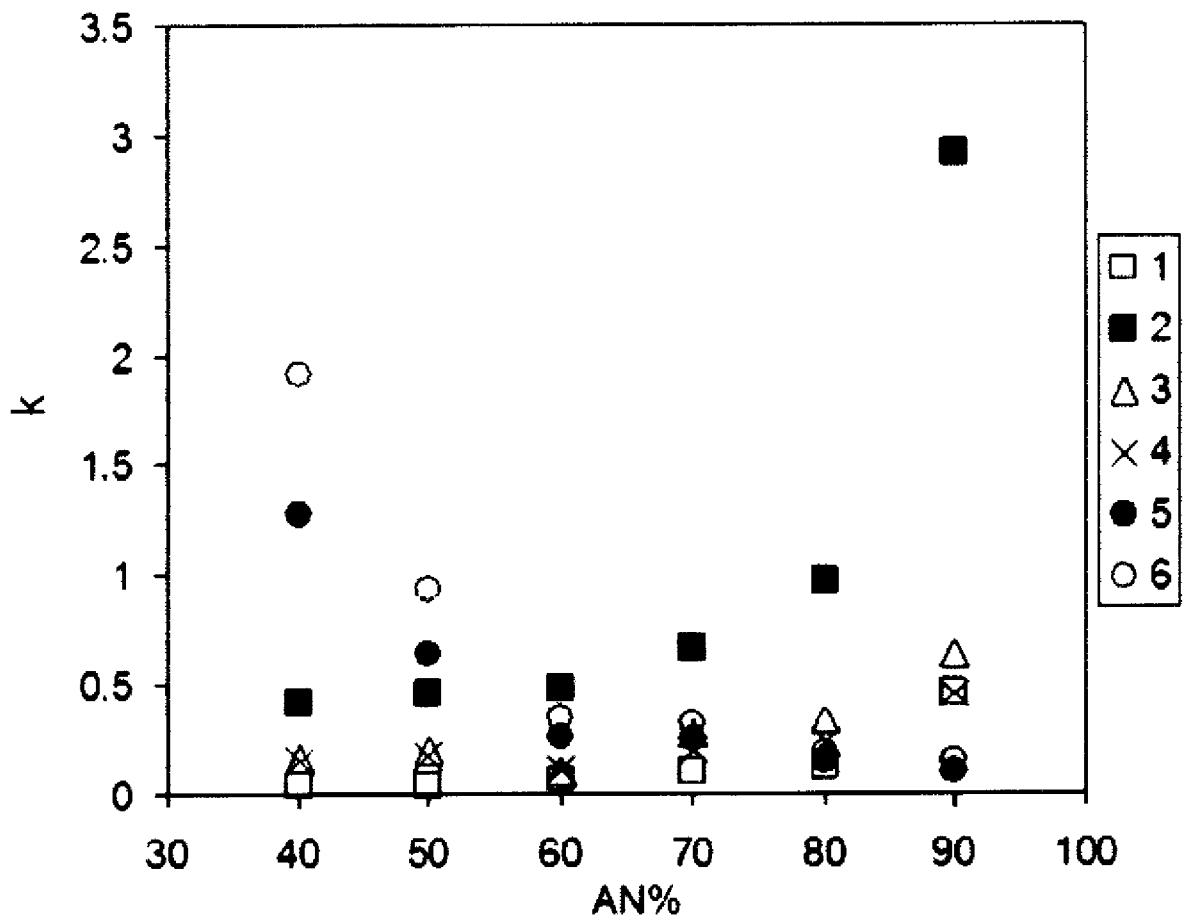
[图5]



[图6]

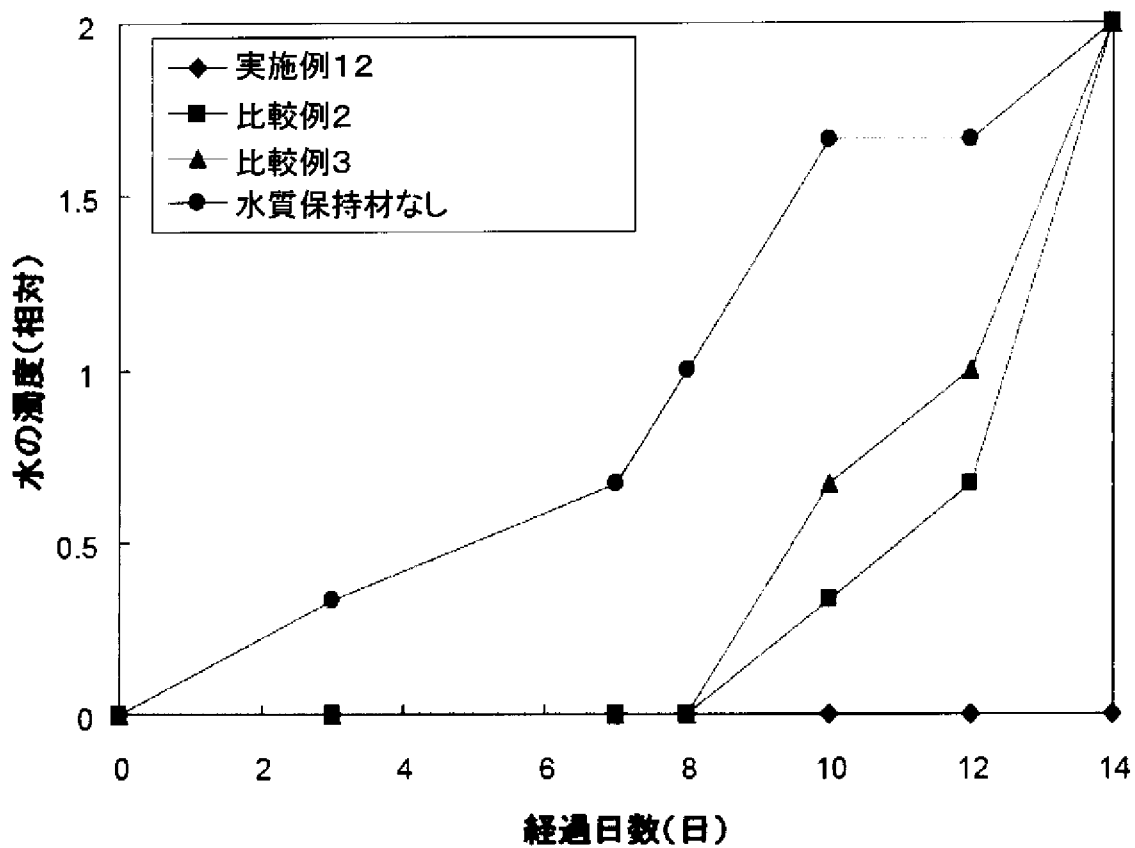


[図7]

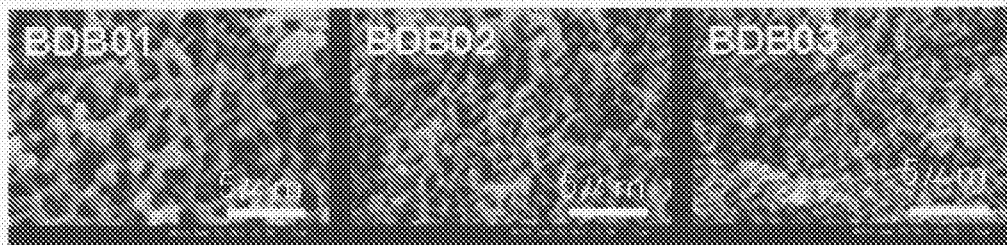


1, cytosine; 2, adenine; 3, uracil; 4, thymine;
5, benzene; 6, toluene.

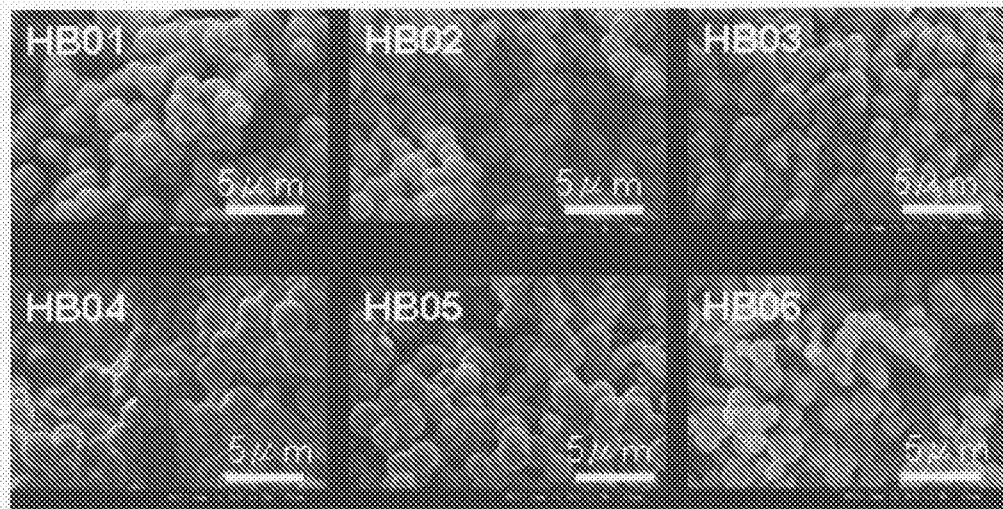
[図8]



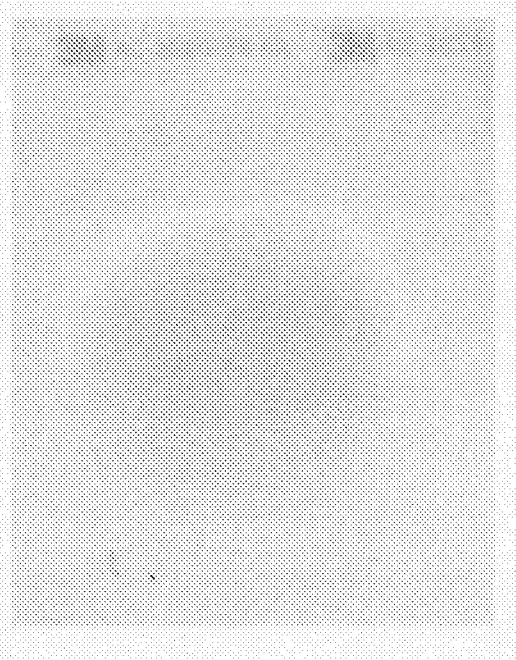
[図9]



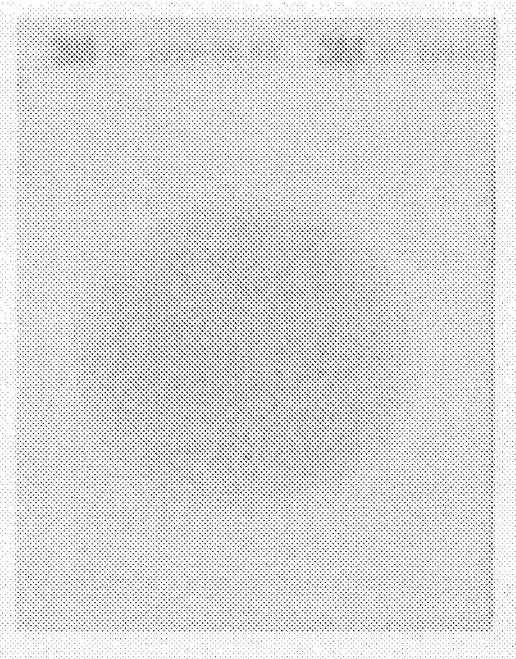
[図10]



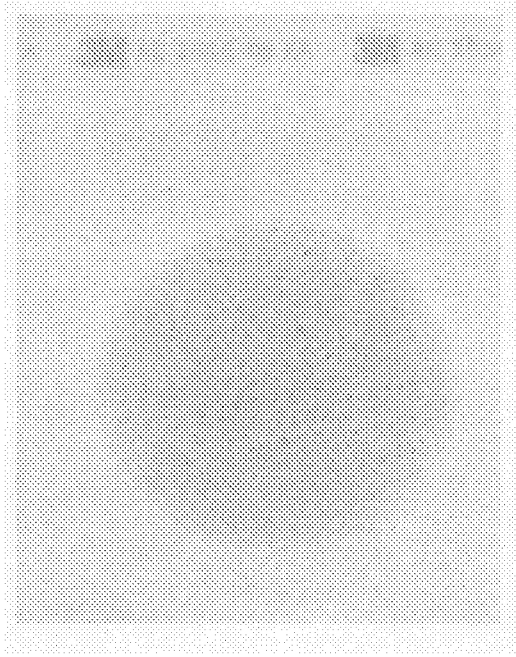
[図11]



[図12]



[13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/28(2006.01)i, A01N3/02(2006.01)i, A01N61/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-42, C08G59/00-72, A01N3/02, A01N61/00, A01P3/00, B01J20/26, B01J20/30, C02F1/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2009/050801 A1 (Shimadzu Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims; paragraphs [0010] to [0021]; examples (Family: none)	1-6, 10 7, 8 9
X Y A	Ken Hosoya et al., Properties of a Non-Aromatic Epoxy Polymer-Based Monolithic Capillary Column for μ -HPLC, CHROMATOGRAPHIA, 2009.08.05, 70, 699-704	1-6, 10 7, 8 9
Y A	JP 2008-13625 A (Emaus Kyoto, Inc.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; paragraphs [0001] to [0010] (Family: none)	7, 8 1-6, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 August, 2010 (25.08.10)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2010 (07.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-39350 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 February 2009 (26.02.2009), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-281368 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-281366 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2007/083348 A1 (Shimadzu Corp.), 26 July 2007 (26.07.2007), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2006/073173 A1 (Asahi Kasei Corp.), 13 July 2006 (13.07.2006), entire text & US 2008/0210626 A1 & EP 1837365 A1	1-10
P, X P, A	JP 2009-269948 A (Emaus Kyoto, Inc.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims; paragraphs [0024] to [0029]; examples (Family: none)	1-6, 10 7-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, A01N3/02(2006.01)i, A01N61/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J9/00-42, C08G59/00-72, A01N3/02, A01N61/00, A01P3/00, B01J20/26, B01J20/30, C02F1/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2009/050801 A1 (株式会社島津製作所) 2009.04.23, 請求の範囲、【0010】-【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1-6, 10 7, 8 9
X Y A	Ken Hosoya et al., Properties of a Non-Aromatic Epoxy Polymer-Based Monolithic Capillary Column for μ -HPLC, CHROMATOGRAPHIA, 2009.08.05, 70, 699-704	1-6, 10 7, 8 9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.08.2010
 国際調査報告の発送日 07.09.2010

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大久保 智之 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	3 4 4 6
--	---	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2008-13625 A (株式会社エマオス京都) 2008.01.24, 特許請求の 範囲、【0001】 - 【0010】 (ファミリーなし)	7, 8 1-6, 9, 10
A	JP 2009-39350 A (日立化成工業株式会社) 2009.02.26, 全文 (ファ ミリーなし)	1-10
A	JP 2008-281368 A (日立化成工業株式会社) 2008.11.20, 全文 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2008-281366 A (日立化成工業株式会社) 2008.11.20, 全文 (フ ァミリーなし)	1-10
A	WO 2007/083348 A1 (株式会社島津製作所) 2007.07.26, 全文 (ファ ミリーなし)	1-10
A	WO 2006/073173 A1 (旭化成株式会社) 2006.07.13, 全文 & US 2008/0210626 A1 & EP 1837365 A1	1-10
P, X P, A	JP 2009-269948 A (株式会社エマオス京都) 2009.11.19, 特許請求 の範囲、【0024】 - 【0029】、実施例 (ファミリーなし)	1-6, 10 7-9